

L7 ANSWER 132 OF 184 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
 AN 1973:17480 CAPLUS  
 DN 78:17480  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Surface-treatment of carbon fibers  
 IN White, Patrick Arthur  
 PA Courtaulds Ltd.  
 SO Ger. Offen., 11 pp. Addn. to Ger. Offen. 2,012,981 (CA 74;32665q).  
 CODEN: GWXXBX  
 DT Patent  
 LA German  
 IC D06M  
 CC 39-2 (Textiles)  
 Section cross-reference(s): 77, 36

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 2204156	A	19720831	DE 1972-2204156	19720128
	CA 980717	A1	19751230	CA 1972-133266	19720127
	BE 778660	A4	19720516	BE 1972-113371	19720128
	NL 7201159	A	19720801	NL 1972-1159	19720128
	FR 2123507	A6	19720908	FR 1972-2868	19720128
	FR 2123507	B2	19771223		
PRAI	GB 1971-3358	A	19710128		
	BE 1970-747631	A	19700319		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

DE 2204156	IC	D06M
	IPCI	C01B0031-07
	IPCR	D01F0011-00 [I,C]; D01F0011-16 [I,A]
BE 778660	IPCI	D06M
NL 7201159	IPCI	C01B0031-07; B29D0003-02
FR 2123507	IPCI	C01B0031-00

AB Carbon [7440-44-0] fiber cables were surface-roughened by repeated anodization in 10-20% sodium hydroxide [1310-73-2] (by nascent O) in a multiple-roll apparatus with graphite roll cathodes and used in epoxy resin laminates of high shear strength. Thus, a 10,000-filament (diameter 8-10  $\mu$ ) 48-thread carbon cable was anodized at 1 A/thread, 6 V, and 30.48 m/hr. This cable and 60 volume% epoxy resin (Epicure 828 100, Epicure NMA [9087-28-9] 90, and PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> hardener 1 part) were hardened 2 hr at 100.deg. and 4 hr at 150.deg. to give a laminate of interlaminar shear strength (ASTM D 2344-65 T) 633 kg/cm<sup>2</sup> as compared with 190 kg/cm<sup>2</sup> for a laminate made from untreated carbon cables.

ST surface anodization carbon fiber; cable carbon anodization; sodium hydroxide anodization carbon; epoxy resin carbon laminate

IT Crosslinking agents

(Epicure NMA, for electrochem. oxidized carbon fiber-reinforced epoxy resins)

IT Epoxy resins

RL: USES (Uses)  
(carbon fiber-reinforced, strength of, fiber surface electrochem. oxidation effect on)

IT Synthetic fibers

RL: USES (Uses)  
(carbon, electrochem. oxidation of, for epoxy resin laminates)

IT Oxidation, electrochemical

(of carbon fibers, for epoxy resin laminates)

IT 1310-73-2, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)  
(carbon fiber electrochem. oxidation in, for epoxy resin laminates)

IT 25134-21-8

IT    RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
      (crosslinking agents, for carbon fiber-reinforced epoxy resins)  
IT    25068-38-6  
IT    RL: USES (Uses)  
      (electrochem. oxidized carbon fiber-reinforced laminates of  
      Epikote 828)  
IT    7440-44-0, reactions  
IT    RL: USES (Uses)  
      (fiber, electrochem. oxidation of, for epoxy resin laminates)

⑥

Int. Cl.:

D 06 m, 11/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑦

Deutsche Kl.: 8 k, 1/08

⑧

# Offenlegungsschrift 2 204 156

⑨

Aktenzeichen: P 22 04 156.1

⑩

Anmeldetag: 28. Januar 1972

⑪

Offenlegungstag: 31. August 1972

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum: 28. Januar 1971

⑭

Land: Großbritannien

⑮

Aktenzeichen: 3358-71

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Oberflächenbehandlung von fadenförmigem Material

⑰

Zusatz zu: 2 012 981

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Courtaulds Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG: Dittmann, O., Dr.; Schiff, K. L.; Füner, A. v., Dipl.-Chem. Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.; Patentanwälte, 8000 München

⑳

Als Erfinder benannt: White, Patrick Arthur,  
Walsgrave, Coventry, Warwickshire (Großbritannien)

㉑

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-OS 1 817 581

FR-PS 1 600 656

FR-PS 2 065 178 23. 7. 71

DT 2 204 156

② 8.72 209 836/1154

6/90

PATENTANWÄLTE

DR. O. DITTMANN K. L. SCHIFF DR. A. v. FÜNER DIPLO. ING. P. STREHL  
8 MÜNCHEN 60 MARIAHILFPLATZ 2 & 8B e s c h r e i b u n g

DA-4663

zu der Patentanmeldung

der Firma

COURTAULDS LIMITED

18, Hanover Square, London W.1  
Großbritannien

betreffend

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von  
fadenförmigem Material

Priorität: 28. Januar 1971, Großbritannien, Nr. 3358/71

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur oxidativen Oberflächenbehandlung von kontinuierlichem fadenförmigem Material und stellt eine Abwandlung und/oder Verbesserung des Verfahrens der deutschen Patentanmeldung P 20 12 981.1 dar. In dieser Patentanmeldung ist ein Verfahren zum Behandeln der Oberfläche von kontinuierlichen Kohlenstofffäden beschrieben, das dadurch charakterisiert ist, daß man einen Elektrolyten in Form einer wässrigen Lösung elektrolysiert, wobei die Kohlenstofffäden bzw. -fasern als Anode so geschaltet sind und sich an der Anode an der Oberfläche der Fäden

209836/1154

bzw. Fasern naszierender Sauerstoff entwickelt. Derartig behandelte Kohlenstofffäden bzw. -fasern lassen sich gut in Matrixmaterialien wie Harzen einbetten.

Nach der vorliegenden Erfindung besteht ein Verfahren zur oxidativen Behandlung der Oberfläche von kontinuierlichen Kohlenstofffäden bzw. -fasern darin, daß man die Fäden bzw. Fasern kontinuierlich durch einen wässrigen Elektrolyten hindurchführt, der an der Anode beim Elektrolysieren naszierenden Sauerstoff entwickelt, wobei man die Kohlenstofffäden bzw. -fasern mit der Anode verbindet, den Elektrolyten elektrolysiert und die Kohlenstofffasern bzw. -fäden wenigstens viermal durch die Oberfläche des Elektrolyten hindurchführt.

Der an den Fäden bzw. Fasern erzeugte naszierende Sauerstoff reagiert mit der Kohlenstoffoberfläche unter Bildung einer Oberfläche, die als "Schlüssel" oder Verzahnung für die Bindung wirkt. Die Oxidationsreaktion konzentriert sich auf den Bereich der Kohlenstofffäden bzw. -fasern, die sich zu einem gegebenen Zeitpunkt am oder unmittelbar unter der Oberfläche des Elektrolyten befinden. Das Verfahren ergibt somit wenigstens vier Bereiche, an denen die oxidative Behandlung konzentriert stattfindet und führt deshalb zu einer intensiveren Behandlung oder einer gleichen Behandlung in kürzerer Zeitdauer, als dies

bisher der Fall war, wenn man die Fäden bzw. Fasern einfach in den Elektrolyten hinein und aus diesem herausführte, d.h. daß sie zweimal die Oberfläche passierten. Die intensivere Behandlung macht es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, daß die Kohlenstofffäden bzw. -fasern bessere Bindungseigenschaften aufweisen.

Die Kohlenstofffäden bzw. -fasern können als Anode der Elektrolytzelle geschaltet werden, indem man sie über eine oder mehrere elektrisch leitende Walzen führt. Vorzugsweise sind derartige Walzen oberhalb des Elektrolyten angebracht, um jeden Hindurchgang der Fäden bzw. Fasern aus dem Elektrolyten und zurück in ihn zu erleichtern, wobei zusätzlich elektrisch leitende Walzen bei der ersten Eintrittsstelle und/oder bei der letzten Austrittsstelle der Fäden aus dem Elektrolyten vorgesehen sind.

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneter Elektrolyt ist eine wässrige Lösung, die Hydroxylionen enthält und eine solche Zusammensetzung aufweist, daß die Hydroxylionen an der Anode während der Elektrolyse unter Bildung von naszierendem Sauerstoff entladen werden. Vorzugsweise ist der Elektrolyt eine wässrige Lösung eines Alkalihydroxyds, wovon Natriumhydroxyd besonders bevorzugt wird. Die Konzentration des Alkalihydroxyds

209836/1154

kann schwanken, doch ist es vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit vorzuziehen, eine Lösung mit 10 bis 20 Gewichts-% Hydroxyd zu verwenden.

Die Erfindung bezieht sich auch auf Kohlenstofffasern, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden sind, und auf ein Verbundmaterial, dessen darin enthaltene Kohlenstofffasern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden sind, wobei man eine Verstärkung in einem festen Matrixmaterial, vorzugsweise einem Harz, erhält. Das vorzugsweise synthetische Harz kann z.B. ein Polyesterharz, ein Epoxyharz, ein Friedel-Krafft-Harz oder dergleichen sein.

Die Erfindung wird nun anhand eines Beispiels unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur ist eine schematische Seitenansicht einer Elektrolysezelle, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Wie aus der Figur ersichtlich, werden drei drehbare zylindrische Graphitwalzen 1, 2 und 3 oberhalb eines rechteckigen Elektrolytbads 4 befestigt. Die Walzen 1, 2 und 3, deren Drehachsen in einer gemeinsamen Ebene liegen, können mit dem positiven Pol einer nicht gezeigten Stromquelle verbunden werden. In dem Bad 4 befinden sich Graphitkathoden, die aus einer Anzahl von starren Graphitstäben 5 bestehen, die mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden werden können. Ferner

209836/1154

befinden sich in dem Bad 4 drei nicht angetriebene, nicht leitende Walzenpaare 6, 7 und 8, deren Drehachsen in einer gemeinsamen Ebene liegen. Am Einströmbereich 9 des Bads 4 ist eine drehbare Eingangswalze 10 befestigt und am Abströmbereich 11 des Bads 4 ist eine drehbare Austrittswalze 12 befestigt.

Für den Betrieb enthält das Bad eine Natriumhydroxydlösung 13, und die Graphitwalzen 1, 2 und 3 werden mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbunden. Kontinuierliche Kabel 14 von Kohlenstofffäden (von denen nur einer gezeigt ist), werden durch die Natriumhydroxydlösung 13 in der durch die Pfeile a angedeuteten Richtung hindurchgeführt. Somit laufen die Kabel 14 über die Eingangswalze 10, über die Graphitwalze 1 und in die Lösung 13, wo sie von den Walzen 6 geführt werden. Die Kabel 14 gelangen dann aus der Lösung 13 heraus über die Graphitwalzen 2 und zurück in die Lösung 13, wo sie von den Walzen 7 geführt werden. Dann treten die Kabel 14 erneut aus der Lösung 13 heraus, laufen über die Graphitwalze 3 und von dort zurück in die Lösung 13, wo sie von den Walzen 8 geführt werden. Schließlich treten die Kabel 14 aus der Lösung 13 ein letztes Mal heraus und gelangen über die Ausgangswalze 12, werden dann gewaschen und getrocknet. Die Kabel 14 treten somit dreimal in die Lösung 13 ein und aus ihr heraus, wobei sie die Anode bei der Elektrolyse bilden. Naszierender Sauerstoff wird an den

209836 / 1154

Oberflächen der Kabel 14 in Freiheit gesetzt, wo er sie angreift und dadurch die Oberfläche der Kabel 14 behandelt.

In einem speziellen Beispiel wurde ein Kabel aus 48 kontinuierlichen Kohlenstofffäden durch das Bad gemäß der Figur in der angegebenen Weise hindurchgeführt. Jedes Kabel enthielt 10.000 Fäden, von denen jedes einen Durchmesser von 8 bis 10 Mikron aufwies. Die Natriumhydroxydlösung hatte eine Festigkeit von 10 Gewichtsprozent, wobei eine Stromstärke von 1 A je Faden und eine Potentialdifferenz von 6 Volt angewendet wurde. Das Kabel wurde mit einer Geschwindigkeit von 30,48 m/St. (100 ft/Std.) hindurchgeführt. Die behandelten Kabel wurden gewaschen und getrocknet.

Es wurden Verbundkörper mit einer Vorzugsrichtung aus dem so behandelten Kabel hergestellt, wobei 60 Volumen-% Füllung mit einem Epoxyharz angewendet wurde, bei dem es sich um Epicote 828 (Shell Co., Ltd.; 100 Gewichtsteile), Epicure NMA (Shell Co., Ltd.; 90 Gewichtsteile) und Benzyldimethylamin (1 Gewichtsteil) handelte. Das Harz wurde 2 Stunden bei 100°C und dann 4 Stunden bei 150°C gehärtet. Die interlaminare Scherfestigkeit dieser Verbundkörper, die ein Maß für die Bindung zwischen Harz und Fäden darstellt, wurde nach ASTM D 234465T bestimmt, und zwar zu 633 kg/cm<sup>2</sup> (9.000 psi).

209836/1154

- 7 -

In gleicher Weise hergestellte Verbundkörper, jedoch unter Verwendung von unbehandelten Kabeln, wiesen eine interlaminare Scherfestigkeit von  $190 \text{ kg/cm}^2$  (2.700 psi) auf. Andere in ähnlicher Weise hergestellte Verbundkörper aus Kabeln, die nur einmal in den Elektrolyten hinein und aus ihm heraus geführt wurden, hatten eine interlaminare Scherfestigkeit von  $570 \text{ kg/cm}^2$  (8.100 psi).

Diese Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Kohlenstofffäden eine überragende Bindung zwischen Harz und Fäden aufweisen, im Vergleich zu denen, die mit unbehandelten Fäden oder mit Fäden bzw. Fasern hergestellt worden sind, die nur einmal in den Elektrolyten und aus ihm heraus geführt worden sind.

Patentansprüche

209836/1154

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur oxidativen Behandlung der Oberfläche von kontinuierlichen Kohlenstofffäden bzw. -fasern, wobei man diese Fäden bzw. Fasern kontinuierlich durch einen wässrigen Elektrolyten hindurchführt, der an der Anode naszierenden Sauerstoff erzeugt, und die Fäden bzw. Fasern, die als Anode geschaltet sind, elektrolysiert, dadurch **g e k e n n - z e i c h n e t**, daß man die Kohlenstofffäden bzw. Fasern durch die Oberfläche des Elektrolyten wenigstens viermal hindurchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **g e k e n n - z e i c h n e t**, daß man als Elektrolyten eine wässrige Lösung von Alkalihydroxyd verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch **g e k e n n - z e i c h n e t**, daß man einen Elektrolyten verwendet, der eine wässrige Lösung von Natriumhydroxyd enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch **g e k e n n - z e i c h n e t**, daß man eine wässrige Natriumhydroxyd-Lösung in einer Konzentration von 10 bis 20 Gewichts-% verwendet.

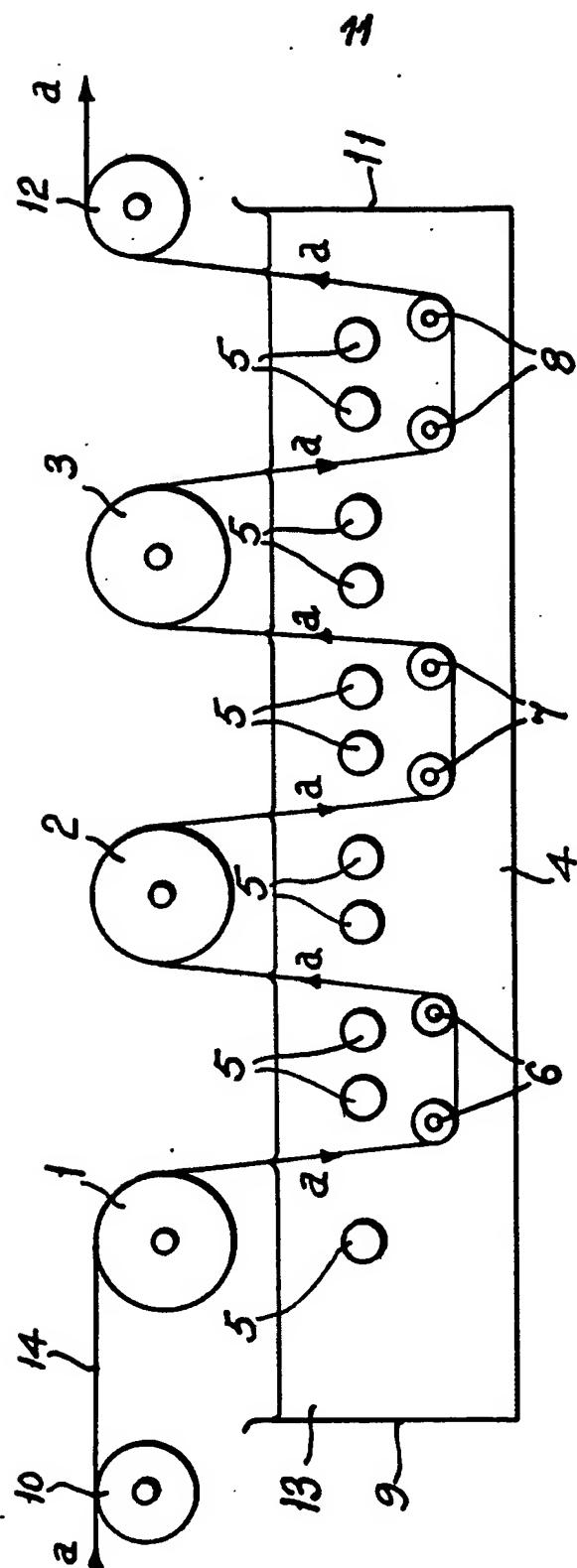
209836/1154

5. Verwendung von nach Anspruch 1 bis 4 behandelten Kohlenstofffäden zur Herstellung eines Verbundkörpers, dessen feste Matrix aus einem Harz besteht.

209836/1154

10  
Leerseite

2204156



8 k 1-08 AT: 28.01.1972 OT: 31.08.1972

209836/1154